

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年1月20日 (20.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/005549 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 101/14, C08K 3/22,
5/20, A61F 13/53, A61L 15/20, 15/60

市 飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社 機能樹脂
研究所内 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009989

(74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-6591
大阪府 大阪市 中央区 大手前一丁目7番31号 OMM
ビル5階 私書箱26号 細田国際特許事務所内 Osaka
(JP).

(22) 国際出願日: 2004年7月7日 (07.07.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-273507 2003年7月11日 (11.07.2003) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精
化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒675-0145 兵庫県 加古郡 播磨町宮西
346番地の1 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 半田 昌良
(HANDA, Masayoshi) [JP/JP]; 〒672-8076 兵庫県 姫路
市 飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社 機能樹脂
研究所内 Hyogo (JP). 谷口 貴保 (TANIGUCHI, Takayasu)
[JP/JP]; 〒672-8076 兵庫県 姫路市 飾磨区入船町1番
地 住友精化株式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo
(JP). 笈田 達也 (OIDA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒672-8076
兵庫県 姫路市 飾磨区入船町1番地 住友精化株
式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo (JP). 縄田 康博
(NAWATA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒672-8076 兵庫県 姫路

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-ABSORBING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂組成物

(57) Abstract: A water-absorbing resin composition comprising a water-absorbing resin, an oxygen-containing reducing inorganic salt, an aminocarboxylic-acid-type metal chelating agent, and an organic antioxidant; an absorbent comprising the water-absorbing resin composition and hydrophilic fibers; and an absorbing article comprising a liquid-permeable sheet, a liquid-impermeable sheet, and the absorbent held therebetween. The water-absorbing resin composition is usable, e.g., in absorbing articles such as paper diapers and sanitary napkins.

(57) 要約: 吸水性樹脂、含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤を含有してなる吸水性樹脂組成物、前記吸水性樹脂組成物と親水性繊維とを含有する吸収体、ならびに液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、前記吸収体が保持されてなる吸収性物品。本発明の吸水性樹脂組成物は、例えば、紙おむつや生理用ナプキン等の吸収性物品に用いられる。

明細書

吸水性樹脂組成物

技術分野

本発明は、吸水性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、吸水性樹脂組成物、それが用いられた吸収体および吸収性物品に関する。

背景技術

紙おむつや生理用ナプキン等の吸収性物品は、一般に、親水性繊維および吸水性樹脂で構成される吸収体を、身体に接する側に配される液体透過性シートとその反対側に配される液体不透過性シートとの間に挟むことによって形成されている。

近年、吸収体やそれが用いられた紙おむつや生理用ナプキン等は、携帯時の利便性や快適な装着感を達成するために、薄型化される傾向がある。その薄型化に伴い、多量の液体を吸収した場合であっても逆戻りや漏れを減少させるために、吸収体に用いられる親水性繊維の量を減らし、吸水性樹脂の量を増やした吸収体の開発が検討されている。

しかし、吸水性樹脂が人尿等の体液を吸収することによって生成したゲルは、一般に、経時的に劣化するため、その吸収性が低下するようになる。また、ゲルの劣化がさらに進行すると、吸水性樹脂自体が部分的に分解するため、ゲルから水溶性溶解物が溶出するようになる。

したがって、この吸水性樹脂が用いられた製品を人体と接触させて使用した場合には、溶出した水溶性溶解物が皮膚に付着し、かぶれ等が発生するおそれがある。

さらに、吸水性樹脂量が多い吸収体では、吸水性樹脂同士が互いに接触した状

態でゲルが劣化するため、溶出した水溶性溶解物がゲル粒子間の隙間を閉塞し、液体が吸水性樹脂に浸透するのが妨げられる現象、いわゆる「ゲルブロッキング」が生じやすくなる。このゲルブロッキングは、吸収体の液漏れの要因の1つとして考えられている。

また、吸水性樹脂は、放置しておくとき熱や湿度等の外的要因によって黄色や茶色に着色することがある。特に、紙おむつや生理用ナプキン等の吸収性物品中の吸水性樹脂が着色している場合、その外観が損なわれるため、商品価値は著しく低下する。

したがって、吸収性物品に使用される吸水性樹脂は、夏場の倉庫内のような高温高湿下の厳しい環境下に長期間にわたって保管されても、吸水性樹脂が着色しないことが求められている。

そこで、ゲルの安定性を向上させるために、含酸素還元性無機塩を含有する吸水性樹脂組成物（特開昭63-118375号公報）、トリポリリン酸またはその塩を吸水性樹脂に付着担持させた吸水性樹脂（特開平1-33158号公報）等が提案されている。しかしながら、これらの吸水性樹脂には、十分な耐着色性を発現させることはできないという欠点がある。

また、吸水性樹脂のゲルの安定性および耐着色性を向上させるために、吸水性樹脂と還元性化合物と有機カルボン酸類および／またはその塩からなる吸水剤組成物（特開2003-52742号公報）等が提案されている。しかしながら、この組成物には、十分なゲルの安定性および耐着色性を発現させることはできないという欠点がある。

発明の開示

本発明は、ゲルの安定性および耐着色性に優れた吸水性樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明は、

- (1) 吸水性樹脂、含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤を含有してなる吸水性樹脂組成物、
- (2) 前記(1)記載の吸水性樹脂組成物と親水性繊維とを含有する吸収体、ならびに
- (3) 液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、前記(2)記載の吸収体が保持されてなる吸収性物品に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の吸水性樹脂組成物は、吸水性樹脂、含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤を含有する点に1つの大きな特徴がある。本発明の吸水性樹脂組成物は、かかる特徴を有するので、ゲルの安定性および耐着色性に優れるという効果が発現される。

本発明に用いられる吸水性樹脂としては、例えば、アクリル酸塩重合体の架橋物、でんぷん／アクリル酸塩グラフト共重合体の加水分解生成物の架橋物、ビニルアルコール／アクリル酸塩共重合体の架橋物、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコールの架橋物、架橋イソブチレン／無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体のケン化物、 α -ヒドロキシアクリル酸重合体の架橋物等が挙げられる。これらの中では、大量の水を吸収することができ、多少の荷重をかけても吸収した水を分子内に保持することができるので、アクリル酸塩重合体の架橋物が好ましい。このような吸水性樹脂の製造方法としては、特に限定されず、特開平3-227301号公報等に記載の公知の方法が挙げられる。

本発明に用いられる含酸素還元性無機塩としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸亜鉛、亜硫酸アンモニウム等の亜硫酸塩；亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素カルシウム、

亜硫酸水素アンモニウム等の亜硫酸水素塩；ピロ亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、ピロ亜硫酸アンモニウム等のピロ亜硫酸塩；亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、亜二チオン酸アンモニウム、亜二チオン酸カルシウム、亜二チオン酸亜鉛等の亜二チオン酸塩；三チオン酸ナトリウム等の三チオン酸塩；四チオン酸ナトリウム等の四チオン酸塩；チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウム等のチオ硫酸塩；亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸亜鉛等の亜硝酸塩等が挙げられる。これらの中では、ゲルの安定性および耐着色性を高める観点から、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、亜二チオン酸塩、亜硝酸塩が好ましく、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩；亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等の亜硫酸水素塩がより好ましい。

含酸素還元性無機塩の含有量は、ゲルの安定性および耐着色性を高める観点から、吸水性樹脂100重量部に対して、0.01重量部以上、好ましくは0.02重量部以上が望ましい。また、含酸素還元性無機塩をあまり多量に使用しても、その量に見合うだけのゲルの安定性および耐着色性が発現されず、却って経済的でなくなることから、含酸素還元性無機塩の含有量は、吸水性樹脂100重量部に対して、5重量部以下、好ましくは3重量部以下であることが望ましい。したがって、これらの観点から、含酸素還元性無機塩の含有量は、吸水性樹脂100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.02～3重量部であることが望ましい。

本発明で用いられるアミノカルボン酸系金属キレート剤としては、例えば、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、エチレンジアミン

ー２－プロピオン酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ビス（２－ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン二酢酸およびこれらの塩等が挙げられる。これらの中では、着色防止効果に優れている観点から、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、trans-1, 2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、ジアミノプロパノール四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸およびこれらの塩が好ましく、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、trans-1, 2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸およびこれらの塩がより好ましい。

アミノカルボン酸系金属キレート剤の含有量は、十分な着色防止効果を発現させる観点から、0.01重量部以上、好ましくは0.05重量部以上、さらに好ましくは0.1重量部以上であることが望ましい。また、アミノカルボン酸系金属キレート剤をあまり多量に使用しても、その量に見合うだけの着色防止効果が発現されず、却って経済的でなくなることから、アミノカルボン酸系金属キレート剤の含有量は、吸水性樹脂100重量部に対して、5重量部以下、好ましくは3重量部以下、さらに好ましくは2重量部以下であることが望ましい。したがって、これらの観点から、アミノカルボン酸系金属キレート剤の含有量は、吸水性樹脂100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.05～3重量部、さらに好ましくは0.1～2重量部であることが望ましい。

本発明に用いられる有機酸化防止剤としては、特に限定されないが、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム、D-アスコルビン酸、D-アスコルビン酸ナトリウム等のアスコルビン酸類；エリスルビン酸、エリスルビン酸ナトリウム等のエリスルビン酸類；没食子酸、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸n-プロピル、没食子酸イソアミル、没食子酸オクチル、没食子酸ラウリル等の没食子酸類；プロトカテキユ酸、プロトカテキユ酸エチル等のプロトカ

テキユ酸類；2-メルカプトベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール類；ブチルヒドロキシアニソール等のアルキルヒドロキシアニソール類が挙げられる。これらの中では、電解質水溶液に対するゲルの安定性に優れていることから、アスコルビン酸類、エリソルビン酸類、没食子酸類が好ましく、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸ナトリウム、没食子酸n-プロピルがより好ましい。

有機酸化防止剤の含有量は、電解質水溶液に対して十分なゲルの安定性を発現させる観点から、吸水性樹脂100重量部に対して、0.001重量部以上、好ましくは0.005重量部以上であることが望ましい。また、有機酸化防止剤をあまり多量に使用しても、その量に見合うだけのゲルの安定性が発現されず、却って経済的でなくなることから、有機酸化防止剤の含有量は、吸水性樹脂100重量部に対して、5重量部以下、好ましくは2重量部以下であることが望ましい。したがって、これらの観点から、有機酸化防止剤の含有量は、吸水性樹脂100重量部に対して、0.001～5重量部、好ましくは0.005～2重量部であることが望ましい。

本発明の吸水性樹脂組成物は、例えば、吸水性樹脂、含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤を混合することにより得ることができる。これらの成分を混合する方法および混合する際の添加順序には、特に限定がない。

吸水性樹脂、含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤を混合する方法としては、例えば、(イ)吸水性樹脂を構成する重合前の単量体水溶液に含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤を添加して混合する方法；(ロ)吸水性樹脂の含水ゲル状物に含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤を添加して混合する方法；(ハ)吸水性樹脂を乾燥させた後に、含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤を吸水性

樹脂に添加して混合する方法；（二）吸水性樹脂を有機溶媒中に分散させた後に含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤を添加して混合し、加熱・脱溶媒する方法等が挙げられる。これらの方法の中では、その操作が簡便であることから、前記（ハ）の方法が好ましい。

吸水性樹脂を乾燥させた後に含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤を吸水性樹脂に添加して混合する方法においては、アミノカルボン酸系金属キレート剤は、十分な着色防止効果を発現させる観点から、粒子径 $106\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が 50 重量%以上であることが好ましく、80 重量%以上であることがより好ましい。

吸水性樹脂を乾燥させた後に含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤を吸水性樹脂に添加して混合する際に用いられる混合機としては、例えば、ナウターミキサー、リボン型ブレンダー、クロスロータリーミキサー、コニカルブレンダー、双腕型ニーダー、スクリュウ型ブレンダー、V字型ブレンダー、W字型ブレンダー、タービュライザー、メカノミル等が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

本発明においては、前記吸水性樹脂組成物を用いて、吸収体を得ることができる。吸収体は、吸水性樹脂組成物と親水性繊維とを含有するものである。

親水性繊維としては、例えば、セルロース繊維、人工セルロース繊維等が挙げられる。なお、親水性繊維には、本発明の目的が阻害されない範囲内であれば、疎水性を有する合成繊維が含有されていてもよい。

吸収体における吸水性樹脂組成物の含有量は、尿等の体液を十分に吸収し、快適な装着感を付与する観点から、好ましくは 45 重量%以上、より好ましくは 55 重量%以上である。また、吸収体における吸水性樹脂組成物の含有量は、得られる吸収体の形態保持性を高めるために、親水性繊維等を含有させることを考慮して、好ましくは 95 重量%以下、より好ましくは 90 重量%以下である。

好適な吸収体の態様としては、例えば、吸水性樹脂組成物と親水性繊維とを均

一な組成となるように混合することによって得られた混合分散体、2枚の層状の親水性繊維の間に吸水性樹脂組成物が挟まれたサンドイッチ構造体等が挙げられる。

前記吸収体を、例えば、液体透過性シートと、液体不透過性シートとの間に保持することにより、吸収性物品とすることができる。

液体透過性シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の繊維からなる、エアスルー型、スパンボンド型、ケミカルボンド型、ニードルパンチ型等の不織布等が挙げられる。

液体不透過性シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の樹脂からなる合成樹脂フィルム等が挙げられる。

吸収性物品の種類には、特に限定がされない。その代表例としては、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生材料、ペット用の尿吸収材料等をはじめ、パッキング材等の土木建築用資材、ドリップ吸収剤、保冷剤等の食品鮮度保持用材料、土壌用保水材等の農園芸用物品等が挙げられる。

実施例

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

製造例

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000mL容の五つ口円筒型丸底フラスコに、n-ヘプタンを500mL加えた。これに、ショ糖脂肪酸エステル0.92g添加して分散させ、昇温して溶解させた後、55℃まで冷却した。

上記とは別に、500mL容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液9.2gを加えた。外部から冷却しながら、この三角フラスコに30重量%水酸化

ナトリウム水溶液 10.2 g を滴下し、アクリル酸の 75 モル% を中和し、アクリル酸の部分中和物を調製した。さらに、水 50.2 g、重合開始剤の過硫酸カリウム 0.11 g および架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル 18.4 mg を添加し、1 段目重合用の単量体水溶液を調製した。

この 1 段目重合用の単量体水溶液の全量を上記の五つ口円筒型丸底フラスコに攪拌下で加えて分散させ、系内を窒素ガスで十分に置換した後、昇温し、浴温を 70℃ に保持して、重合反応を 1 時間行った後、室温まで冷却して重合スラリー液を得た。

さらに別の 500 mL 容の三角フラスコに、80 重量% アクリル酸水溶液 119.1 g を加え、冷却しながら 30 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 132.2 g を滴下し、アクリル酸の 75 モル% を中和し、水 27.4 g、過硫酸カリウム 0.14 g およびエチレングリコールジグリシジルエーテル 35.7 mg を添加し、2 段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴内で冷却した。

この 2 段目重合用の単量体水溶液の全量を前記で得られた重合スラリー液に添加した後、再び系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70℃ に保持して、2 段目の重合反応を 2 時間行った。重合反応終了後、n-ヘプタンに分散した含水ゲル状物から共沸蒸留により水分のみを系外に除去した。得られたゲル状物に 2 重量% エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 8.44 g を添加し、さらに水分および n-ヘプタンを蒸留により除去して乾燥し、吸水性樹脂 214.4 g を得た。

実施例 1

2 L 容のポリエチレン容器に、製造例で得られた吸水性樹脂 100 g、亜硫酸ナトリウム 1 g、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（粒子径 106 μm 以下の粒子の割合が 86 重量%）0.5 g および L-アスコルビン酸 0.05 g を仕込み、クロスロータリーミキサー（明和工業（株）製、品番：CM-3）を用い

て、自転速度 30 r p m、公転速度 30 r p m で 1 時間混合し、吸水性樹脂組成物 101.5 g を得た。

実施例 2

2 L 容のポリエチレン容器に製造例と同様にして得られた吸水性樹脂 100 g、亜硫酸ナトリウム 2 g、ジエチレントリアミン五酢酸（粒子径 106 μ m 以下の粒子の割合が 87 重量%）0.7 g および L-アスコルビン酸 0.02 g を仕込み、クロスロータリーミキサー〔明和工業（株）製、品番：CM-3〕を用いて、自転速度 30 r p m、公転速度 30 r p m で 1 時間混合し、吸水性樹脂組成物 102.7 g を得た。

実施例 3

2 L 容のポリエチレン容器に製造例と同様にして得られた吸水性樹脂 100 g、亜硫酸水素ナトリウム 2 g、エチレンジアミン四酢酸（粒子径 106 μ m 以下の粒子の割合が 88 重量%）0.8 g およびエリソルビン酸ナトリウム 0.1 g を仕込み、クロスロータリーミキサー〔明和工業（株）製、品番：CM-3〕を用いて、自転速度 30 r p m、公転速度 30 r p m で 1 時間混合し、吸水性樹脂組成物 102.9 g を得た。

実施例 4

2 L 容のポリエチレン容器に製造例と同様にして得られた吸水性樹脂 100 g、ピロ亜硫酸カリウム 2.5 g、トリエチレンテトラミン六酢酸（粒子径 106 μ m 以下の粒子の割合が 90 重量%）1.2 g および没食子酸 n-プロピル 0.1 g を仕込み、クロスロータリーミキサー〔明和工業（株）製、品番：CM-3〕を用いて、自転速度 30 r p m、公転速度 30 r p m で 1 時間混合し、吸水性樹脂組成物 103.8 g を得た。

実施例 5

2 L 容のポリエチレン容器に製造例と同様にして得られた吸水性樹脂 100 g、亜二チオン酸ナトリウム 2.5 g、trans-1, 2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸（粒子径 106 μm 以下の粒子の割合が 86 重量%）1 g およびプロトカテキュ酸エチル 0.5 g を仕込み、クロスロータリーミキサー〔明和工業（株）製、品番：CM-3〕を用いて、自転速度 30 rpm、公転速度 30 rpm で 1 時間混合し、吸水性樹脂組成物 104 g を得た。

実施例 6

2 L 容のポリエチレン容器に製造例と同様にして得られた吸水性樹脂 100 g、亜硝酸ナトリウム 3 g、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸三ナトリウム（粒子径 106 μm 以下の粒子の割合が 89 重量%）1.5 g およびブチルヒドロキシアニソール 1 g を仕込み、クロスロータリーミキサー〔明和工業（株）製、品番：CM-3〕を用いて、自転速度 30 rpm、公転速度 30 rpm で 1 時間混合し、吸水性樹脂組成物 105.5 g を得た。

実施例 7

2 L 容のポリエチレン容器に製造例と同様にして得られた吸水性樹脂 100 g、亜硫酸ナトリウム 1 g、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（粒子径 106 μm 以下の粒子の割合が 36 重量%）0.5 g および L-アスコルビン酸 0.05 g を仕込み、クロスロータリーミキサー〔明和工業（株）製、品番：CM-3〕を用いて、自転速度 30 rpm、公転速度 30 rpm で 1 時間混合し、吸水性樹脂組成物 101.5 g を得た。

比較例 1

製造例で得られた吸水性樹脂をそのまま用いた。

比較例 2

実施例 1 において、亜硫酸ナトリウム 1 g を用いない以外は実施例 1 と同様にして、吸水性樹脂組成物 100.6 g を得た。

比較例 3

実施例 1 において、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.5 g を用いない以外は実施例 1 と同様にして、吸水性樹脂組成物 101.1 g を得た。

比較例 4

実施例 1 において、L-アスコルビン酸 0.05 g を用いない以外は実施例 1 と同様にして、吸水性樹脂組成物 101.5 g を得た。

評価

各実施例および各比較例で得られた吸水性樹脂組成物および吸水性樹脂、ならびにそれらを用いて得られた吸収性物品の物性を、以下の方法により評価した。

(1) 人尿吸収時のゲル安定性

成人男性から採取した人尿 39 g を 100 mL 容のビーカーに分取し、吸水性樹脂組成物または吸水性樹脂 1 g を添加して、人尿吸収ゲルを作製した。この人尿吸収ゲルを 40℃の恒温槽内に 24 時間放置した後、以下の評価基準に従って、ゲルの安定性を評価した。

〔評価基準〕

◎：ゲルの弾力性があり、強く押してもつぶれない。

○：ゲルの弾力性はあるが、強く押すとつぶれる。

△：ゲルの形状はあるが、軽くつまむとつぶれる。

×：ゲルの形状が崩れている。

(2) 生理食塩水吸収時のゲル安定性

0. 9重量%生理食塩水39gを100mL容のビーカーに分取し、これに吸水性樹脂組成物または吸水性樹脂1gを添加して、生理食塩水吸収ゲルを作製した。この生理食塩水吸収ゲルを40℃の恒温槽内に24時間放置した後、以下の評価基準に従って、ゲルの安定性を評価した。

〔評価基準〕

◎：ゲルの弾力性があり、強く押してもつぶれない。

○：ゲルの弾力性はあるが、強く押すとつぶれる。

△：ゲルの形状はあるが、軽くつまむとつぶれる。

×：ゲルの形状が崩れている。

(3) 吸収性物品の耐着色性

吸水性樹脂組成物または吸水性樹脂12gと解砕された木材パルプ9gとを乾式混合した。得られた混合物を、大きさが40cm×10cmで重さが1gのティッシュに吹き付けた後、同じ大きさおよび重さのティッシュを重ねてシート状にした。得られたシートの全体に196kPaの荷重を30秒間加えてプレスすることにより吸収体を作製した。この吸収体を、大きさ40cm×12cm、坪量20g/m²のポリエチレン製エアスルー型不織布と、同じ大きさ、重さ1gのポリエチレンシートとで挟み付けることにより、吸収性物品を作製した。

得られた吸収性物品を温度50±2℃、相対湿度90±2%に設定された恒温恒湿槽内に10日間放置した後、吸収性物品中の吸水性樹脂組成物または吸水性

樹脂の着色を目視で観察し、吸収性物品の耐着色性を以下の基準により評価した。

〔評価基準〕

A：不織布を取り除き、吸収体をほぐして見ても、内部の吸水性樹脂は着色していない。

B：不織布を取り除かない状態で見るとき、吸水性樹脂による着色が認められないが、不織布を取り除き、吸収体をほぐすと、一部の吸水性樹脂に着色が認められる。

C：不織布を取り除かない状態で見ても、吸水性樹脂による着色が認められる。

各実施例および各比較例で使用した含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤の種類および添加量（重量部）を表1に示す。

表 1

実施例 番号	含酸素還元性無機塩		アミノカルボン酸系金属キレート剤		有機酸化防止剤	
	種 類	添加量 (重量部)	種 類	添加量 (重量部)	種 類	添加量 (重量部)
1	亜硫酸ナトリウム	1	エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.5	L-アスコルビ酸	0.05
2	亜硫酸ナトリウム	2	エチレンジアミン五酢酸	0.7	L-アスコルビ酸	0.02
3	亜硫酸水素ナトリウム	2	エチレンジアミン四酢酸	0.8	エリトル酸ナトリウム	0.1
4	亜硫酸ナトリウム	2.5	トリエチレンジアミン六酢酸	1.2	没食子酸-γ-ブチル	0.1
5	亜二チン酸ナトリウム	2.5	trans-1,2-ジシジクロ ヘキサン四酢酸	1	カトカチン酸ナトリウム	0.5
6	亜硫酸ナトリウム	3	ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸 三ナトリウム	1.5	グルヒドヒン酸ナトリウム	1
7	亜硫酸ナトリウム	1	エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.5	L-アスコルビ酸	0.05
比較例 1	(無添加)		(無添加)		(無添加)	
2	(無添加)		エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.5	L-アスコルビ酸	0.05
3	亜硫酸ナトリウム	1	(無添加)		L-アスコルビ酸	0.05
4	亜硫酸ナトリウム	1	エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.5	(無添加)	

また、各実施例および各比較例で得られた吸水性樹脂組成物および吸水性樹脂の物性として、前述の方法に従い、(1) 人尿吸収時のゲル安定性、(2) 生理食塩水吸収時のゲル安定性を評価した。さらに、得られた吸水性樹脂組成物または吸水性樹脂を用いて作製した耐着色性試験用吸収性物品を用いて前述の(3) 吸収性物品の耐着色性を評価した。その結果を表2に示す。

表 2

実施例 番号	人尿吸収時の ゲル安定性	生理食塩水吸収 時のゲル安定性	吸収性物品の 耐着色性
1	◎	◎	A
2	◎	◎	A
3	◎	◎	A
4	◎	◎	A
5	◎	◎	A
6	◎	◎	A
7	◎	◎	B
比較例 1	×	○	B
2	×	×	A
3	◎	◎	C
4	◎	×	A

表 2 に示された結果から、各実施例によれば、ゲルの安定性に優れ、高温高湿下であっても耐着色性に優れた吸水性樹脂組成物が得られることがわかる。また、粒子径 $106\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が 36 重量%であるアミノカルボン酸系金属キレート剤が用いられた実施例 7 の吸収性物品よりも、粒子径 $106\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が実施例 7 よりも高い 80 重量%以上のアミノカルボン酸系金属キレート剤が用いられた実施例 1～6 の吸収性物品の方がより耐着色性に優れていることがわかる。

以上説明したように、本発明の吸水性樹脂組成物は、ゲルの安定性および耐着色性に優れたものであり、該吸水性樹脂組成物を用いれば、これらの物性に優れた吸収体および吸収性物品を得ることができる。

産業上の利用可能性

本発明の吸水性樹脂組成物は、例えば、紙おむつや生理用ナプキン等の吸収性物品に用いることができるものである。

請求の範囲

1. 吸水性樹脂、含酸素還元性無機塩、アミノカルボン酸系金属キレート剤および有機酸化防止剤を含有してなる吸水性樹脂組成物。
2. 含酸素還元性無機塩の含有量が、吸水性樹脂 100 重量部に対して 0.01～5 重量部である請求項 1 記載の吸水性樹脂組成物。
3. アミノカルボン酸系金属キレート剤の含有量が、吸水性樹脂 100 重量部に対して 0.01～5 重量部である請求項 1 または 2 記載の吸水性樹脂組成物。
4. 有機酸化防止剤の含有量が、吸水性樹脂 100 重量部に対して 0.001～5 重量部である請求項 1～3 いずれか記載の吸水性樹脂組成物。
5. 含酸素還元性無機塩が、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、亜二チオン酸塩および亜硝酸塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1～4 いずれか記載の吸水性樹脂組成物。
6. アミノカルボン酸系金属キレート剤が、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸およびこれらの塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1～5 いずれか記載の吸水性樹脂組成物。
7. 有機酸化防止剤が、アスコルビン酸類、エリソルビン酸類、没食子酸類、プロトカテキュ酸類、ベンゾイミダゾール類およびアルキルヒドロキシアニソ-

ル類からなる群から選ばれた少なくとも１種である請求項１～６いずれか記載の吸水性樹脂組成物。

８． 請求項１～７いずれか記載の吸水性樹脂組成物と親水性繊維とを含有する吸収体。

９． 液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、請求項８記載の吸収体が保持されてなる吸収性物品。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/14, C08K 3/22, C08K 5/20, A61F 13/53, A61L 15/20, A61L 15/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/14, C08K 3/22, C08K 5/20, A61F 13/53-13/539, A61L 15/20, A61L 15/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 63-118375 A (製鉄化学工業株式会社) 1988.05.23 特許請求の範囲、第2頁左下欄~第3頁右下欄 & EP 0249391 A2 & US 4863989 A1	1-9
Y	JP 01-210463 A (花王株式会社) 1989.08.24 特許請求の範囲、第2頁右下欄、第3頁左上欄、左下欄 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.10.2004

国際調査報告の発送日

19.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
中川 淳子

4 J 2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 63-146964 A (花王株式会社) 1988. 06. 18 特許請求の範囲、第2頁右上欄～第3頁左上欄 & EP 0257951 A2	1-9
Y	JP 63-272349 A (花王株式会社) 1988. 11. 09 特許請求の範囲 & EP 0268459 A2	1-9
Y	JP 08-052203 A (花王株式会社) 1996. 02. 27 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
EA	JP 2004-210924 A (住友精化株式会社) 200 4. 07. 29 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
PA	JP 2003-206305 A (住友精化株式会社) 200 3. 07. 22 特許請求の範囲 & WO 03/059962 A1	1-9
PA	JP 2003-206381 A (住友精化株式会社) 200 3. 07. 22 特許請求の範囲 & WO 03/059961 A1	1-9
A	JP 2000-026738 A (花王株式会社) 2000. 0 1. 25 特許請求の範囲 & EP 0889063 A1 & US 6313231 B1	1-9